

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01F 17/00, C11D 3/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/46311 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Dezember 1997 (11.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02741 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Mai 1997 (27.05.97) (30) Prioritätsdaten: 196 21 843.8 30. Mai 1996 (30.05.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUR, Richard [DE/DE]; Nelkenstrasse 1, D-67112 Mutterstadt (DE). GÜMBEL, Helmut [DE/DE]; Hohlstrasse 1, D-67814 Dannenfels (DE). BURKHART, Bernd [DE/DE]; Ruchheimer Strasse 10, D-67112 Mutterstadt (DE). AUS DEM KAHMEN, Martin [DE/DE]; Saarburger Strasse 29, D-67071 Ludwigshafen (DE). KALUZA, Ulrich [DE/DE]; Im Brühl 20, D-69151 Neckargemünd (DE). TAEGER, Klaus [DE/DE]; Margnystrasse 24, D-67251 Freinsheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: ISO-TRIDECANOLALKOXYLATES IN BLOCK FORM AS LOW-FOAM OR ANTIFOAMING SURFACTANTS (54) Bezeichnung: BLOCKFÖRMIGE ISO-TRIDECANOLALKOXYLATE ALS SCHAUARMARME ODER SCHAUMDÄMPFENDE TENSIDE (57) Abstract The invention concerns the use as low-foam or antifoaming surfactants, in particular in washing and cleaning agent formulations and for chemical - technical applications, of block-form iso-tridecanolalkoxylates of the formula (I): $R-O-(C_mH_{2m}O)_x-(C_nH_{2n}O)_y-H$, in which: R designates an iso-tridecyl group; m stands for the number 2 and simultaneously n stands for 3 or 4; or m stands for the number 3 or 4 and simultaneously n stands for 2; and x and y, independently of each other, designate numbers from 1 to 20, wherein, if $m = 2/n = 3$ or 4, the variable x is greater than or equal to y. (57) Zusammenfassung Verwendung von blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylaten der Formel (I): $R-O-(C_mH_{2m}O)_x-(C_nH_{2n}O)_y-H$, wobei R einen iso-Tridecylrest bezeichnet, m für die Zahl 2 und gleichzeitig n für die Zahl 3 oder 4 steht oder m für die Zahl 3 oder 4 und gleichzeitig n für die Zahl 2 steht und x und y unabhängig voneinander Zahlen von 1 bis 20 bedeuten, wobei im Fall $m = 2/n = 3$ oder 4 die Variable x größer oder gleich y ist, als schaumarme oder schaumdämpfende Tenside, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen und für chemisch-technische Anwendungen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Blockförmige iso-Tridecanolalkoxylate als schaumarme oder schaum- dämpfende Tenside

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylaten mit einem Ethylenoxid-Block und einem Propylenoxid- oder Butylenoxid-Block als schaumarme oder
10 schaumdämpfende Tenside, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen und für chemisch-technische Anwendungen. Weiterhin betrifft die Erfindung Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen, welche diese blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylate enthalten.

15

Nichtionische Tenside auf Basis von Alkoxylaten und blockförmigen Alkoxylaten längerkettiger Alkohole natürlichen oder synthetischen Ursprungs sind wesentliche Bestandteile in üblichen Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen. Auch blockförmige Alkoxylate
20 des iso-Tridecanols sind im Prinzip bekannt.

So wird in der DE-A 22 09 559 (1) ein Addukt von 2 Mol Ethylenoxid und 4 Mol Propylenoxid an iso-Tridecanol als eine Komponente in Mitteln zur Schaumbekämpfung, beispielsweise für den Einsatz
25 in Kunststoffdispersionen und in der Anstrichmittel-, Papier- und Nahrungsmittelindustrie, beschrieben.

Weiterhin empfiehlt die WO-A 92/14808 (2) die Verwendung einer Mischung aus zwei ähnlichen alkoxylierten langkettigen Alkoholen,
30 wobei der langkettige Alkohol jeweils zuerst mit Ethylenoxid und dann mit Propylenoxid umgesetzt worden ist, als schaumdämpfenden Tensidzusatz zu Reinigungsmitteln für maschinell ablaufende Reinigungsprozesse und zu Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung. Als möglicher zugrundeliegender langkettiger
35 Alkohol wird auch iso-Tridecanol genannt. Bei den in (2) offenbarten Blockalkoxylaten ist der Propoxylierungsgrad immer höher als der Ethoxylierungsgrad, z.B. beschreibt Beispiel 1 von (2) ein Addukt von 3,5 mol Ethylenoxid und 5,5 mol Propylenoxid an einen C₁₃/C₁₅-Oxoalkohol.

40

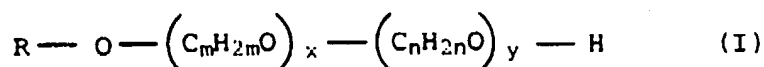
Auch Derivate von blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylaten sind aus dem Stand der Technik bekannt. So werden in der GB-A 2 196 632 (3) iso-Tridecanolalkoxylate beschrieben, welche einen Propylenoxid-Block, einen Ethylenoxid-Block und eine
45 Phosphorsäureester-Endgruppe tragen. Diese oberflächenaktiven

2

Mittel werden als Netzmittel bei der Vorbehandlung von Textilmaterialien in der textilerzeugenden Industrie empfohlen.

Aus der EP-A 003 183 (4) sind blockförmige Alkoxylate, u.a. auch von iso-Tridecanol, bekannt, welche einen Propylenoxid-Block, einen Ethylenoxid-Block und eine hydrophile Endgruppe wie Sulfat, Sulfonat, Phosphat oder Carboxylat tragen. Diese oberflächenaktiven Mittel werden bei der Erdölgewinnung eingesetzt.

- 10 Die bekannten Tenside auf Basis von Alkoxydaten langkettiger Alkohole im Gebiet Wasch- und Reinigungsmittel und im Gebiet chemisch-technischer Anwendungen weisen jedoch eine Reihe von Nachteilen auf. So sind insbesondere physikalische und anwendungstechnische Eigenschaften wie Oberflächenspannung, Netzvermögen und Schaumverhalten verbesserungsbedürftig. Auch weisen die bekannten Mittel meist ein relativ hohes ökotoxikologisches Gefährdungspotential, insbesondere gegenüber aquatischen Organismen, auf.
- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Tenside für den Wasch- und Reinigungsmittelsektor und für chemisch-technische Anwendungen bereitzustellen, die die geschilderten Nachteile nicht mehr aufweisen.
- 25 Demgemäß wurde die Verwendung von blockförmigen iso-Tridecanolalkoxydaten der allgemeinen Formel I



30

in der

R einen iso-Tridecylrest bezeichnet,

35

m für die Zahl 2 und gleichzeitig n für die Zahl 3 oder 4 steht oder

m für die Zahl 3 oder 4 und gleichzeitig n für die Zahl 2 steht und

40

x und y unabhängig voneinander Zahlen von 1 bis 20 bedeuten,

wobei im Fall $m = 2/n = 3$ oder 4 die Variable x größer oder gleich y ist,

45

als schaumarme oder schaumdämpfende Tenside gefunden.

Das als Alkoholkomponente zugrundeliegende iso-Tridecanol (Iso-tridecylalkohol) ist synthetischen Ursprungs und wird durch
 5 Oligomerisierung geeigneter niederer Olefinbausteine und anschließende Oxosynthese (Hydroformylierung) hergestellt. So kann man Isobutylen, 1-Butylen, 2-Butylen oder Gemische hieraus katalytisch trimerisieren, Propylen katalytisch tetramerisieren oder 2-Methyl-1-penten katalytisch dimerisieren. Die so erhält-
 10 lichen C_{12} -Olefine werden dann zum homologen C_{13} -Alkohol, beispielsweise mittels CO und H_2 an einem geeigneten Katalysator, umgesetzt.

Die Hauptmenge des iso-Tridecanols besteht aus primären
 15 C_{13} -Alkanolen mit mindestens 3, insbesondere 4 Verzweigungen (Alkylseitenketten). In der Regel handelt es sich um Tetramethylnonanole, z.B. 2,4,6,8-Tetramethyl-1-nanol oder 3,4,6,8-Tetramethyl-1-nanol. Auch Ethyldimethylnonanole wie 5-Ethyl-4,7-dimethyl-1-nanol können vorliegen.

20 Als zugrundeliegende Alkoholkomponente kommen jedoch nicht nur reines iso-Tridecanol sondern auch Homologenmischungen aus verzweigten C_{11} - bis C_{14} -Alkanolen, welche iso-Tridecanol als Hauptkomponente enthalten, in Betracht. Solche Homologenmischungen
 25 entstehen unter bestimmten Bedingungen bei der oben geschilderten Oligomerisierung niederer Olefinbausteine und anschließenden Oxosynthese. Eine typische Zusammensetzung einer solche Mischung ist die folgende:

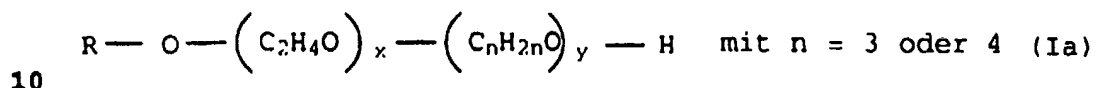
30	verzweigtes C_{11} -Alkanol (iso-Undecanol)	2-15 Gew.-%
	verzweigtes C_{12} -Alkanol (iso-Dodecanol)	15-35 Gew.-%
	iso-Tridecanol	55-75 Gew.-%
	verzweigtes C_{14} -Alkanol (iso-Tetradecanol)	1-10 Gew.-%.

35 Von dem in der vorliegenden Erfindung verwendeten iso-Tridecanol sind die " C_{13}/C_{15} -Oxoalkohole" abzugrenzen, welche Gemische aus entsprechenden linearen Olefinen, also α -Dodecen und α -Tetradecen, die hydroformyliert worden sind, darstellen. Die so erhaltenen C_{13} - und C_{15} -Alkanole sind linear oder weisen maximal
 40 eine Verzweigung auf.

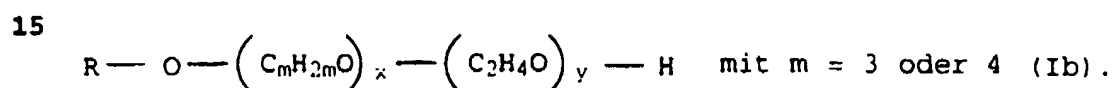
Die Alkoxylierungsgrade x und y, welche in der Regel Durchschnittswerte darstellen, da meist eine statistische Verteilung der Alkylenoxid-Einheiten mit einem Häufigkeitsmaximum vorliegt,
 45 bedeuten vorzugsweise unabhängig voneinander Zahlen von 1,5 bis 12. Durch spezielle Alkoxylierungskatalysatoren, z.B. modifizierte Bentonite oder Hydrotalkite, wie sie in der WO-A 95/04024

beschrieben sind, kann die statistische Verteilung stark eingengt werden, so daß man "narrow range-Alkoxylate" erhält.

Die beschriebenen blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylate I sind
5 entweder Ethylenoxid-Propylenoxid bzw. Butylenoxid-Addukte der Formel Ia



oder Propylenoxid bzw. Butylenoxid-Ethylenoxid-Addukte der Formel Ib



Steht m oder n für die Zahl 3 oder 4, wird die Zahl 3 (Propylen-
20 oxid-Block) bevorzugt.

Das Verhältnis der Variablen x und y, welches mit für die Balance zwischen hydrophilen und hydrophoben Molekülteilen ausschlaggebend ist, ist bei den Addukten Ia größer oder gleich 1, vorzugs-
25 weise beträgt das Verhältnis von x zu y 1:1 bis 4:1, insbesondere 1,5:1 bis 3:1.

Das Verhältnis der Variablen x und y ist bei den Addukten Ib etwas weniger kritisch und beträgt in der Regel 1:3 bis 3:1, vor-
30 zugsweise 1:1,5 bis 3:1.

Die beschriebenen blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylate I werden als nichtionische Tenside vorzugsweise in Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen und in tensidhaltigen Formulierungen für
35 chemisch-technische Anwendungen eingesetzt, beispielsweise für Reinigungsprozesse in Technik und Haushalt wie für die Textilwäsche oder für Reinigungsprozesse im Nahrungsmittelbereich wie die Reinigung von Getränkeflaschen oder von Behältern oder Anlagen in der nahrungsmittelverarbeitenden Industrie oder in Ge-
40 schirreinigungsmitteln. Insbesondere ist hier die Reinigung harter Oberflächen aus beispielsweise Glas, Keramik, Lack, Kunststoff oder Metall von Interesse. Die Tenside I finden weiterhin Anwendung in technischen Reinigern und in Reinigungsprozessen in der metallverarbeitenden Industrie.

5

Die Tenside I können auch mit Vorteil für eine Vielzahl anderer chemisch-technischer Prozesse eingesetzt werden, so generell in der metallverarbeitenden Industrie, beispielsweise in

- 5 - Kühlschmierstoffen,
- Härteölen,
- Hydraulikölemulsionen,
- 10 - Polierpasten,
- Formtrennmitteln,
- 15 - Ziehölen,
- Beizmitteln,
- Metallreinigern,
- 20 - Metalltrocknern.

Hierbei können die Tenside I speziell in den Prozessen mit Vorteil eingesetzt werden, in denen es auf eine hohe thermische Stabilität ankommt.

Weiterhin können die Tenside I bei der Herstellung und Verarbeitung von Textilien eingesetzt werden. Die Anwendung von Tensiden bei der Herstellung und Verarbeitung von Textilien ist außerordentlich vielseitig, sie erstreckt sich hauptsächlich auf die Gebiete

- Vorbehandlungsmittel von Fasern,
- 35 - Herstellung von Reyon-Fasern,
- Spinnpräparationen und Textilschmälzen,
- Färbehilfsmittel,
- 40 - Avivagen,
- Hydrophobiermittel,
- 45 - Hilfsmittel für den Druck,

- Antistatika,
- Beflockungs- und Beschichtungsmittel.

5 Weiterhin können die Tenside I in der Leder-, Papier-, Druck-, Galvano- und Photoindustrie verwendet werden. Wichtige Anwendungsgebiete hierbei sind Lacke, Pigmente und Druckfarben. Eingesetzt werden Tenside in diesen Anwendungsgebieten sowohl in wäßrigen als auch in nichtwäßrigen Systemen. In nichtwäßrigen Systemen dienen sie vor allem als Dispergierhilfsmittel, Antiabsetzmittel oder Verlaufhilfsmittel. Zudem ermöglichen Tenside die Herstellung von sogenannten High-Solids-Systemen. Einen größeren Anteil haben Tenside in wäßrigen Systemen, in denen sie neben der Stabilisierung der durch Emulsionspolymerisation oder -polykondensation hergestellten Bindemittel auf Kunststoffdispersionsbasis auch als Dispergierhilfsmittel oftmals eingesetzter organischer und anorganischer Pigmente dienen. Daneben verbessern sie die Hafteigenschaften dieser Anstrichmittel.

20 Weiterhin können die Tenside I bei der Wasserbehandlung, beispielsweise bei der Abwasserreinigung, verwendet werden.

Weiterhin können die Tenside I in Pflanzenschutz-Formulierungen eingesetzt werden.

25

Weiterhin können die Verbindungen I als Tenside oder Emulgatoren in der kunststoffherstellenden und kunststoffverarbeitenden Industrie verwendet werden. Hauptanwendungsgebiete bei der Kunststoffherstellung und -verarbeitung sind

30

- Herstellung von Kunststoffdispersionen,
- Herstellung von Perlpolymerisaten,

35 - Herstellung von Schaumstoffen,

- Verwendung von grenzflächenaktiven Formtrennmitteln,
- Herstellung von Mikro kapseln,

40

- Verbesserung der Adhäsion zwischen Füll- und Kunststoffen,
- Zusätze zu Kunststoffdispersionen zur Erzielung besonderer Effekte wie Verschäumbarkeit, Füllstoffverträglichkeit oder Netzvermögen,

45

- Emulgatoren für nichtwäßrige Systeme,
- Anfärben von Kunststoffen,
- 5 - Antistatische Ausrüstung von Kunststoffen,
- Klebstoffe.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls Wasch- und
10 Reinigungsmittel-Formulierungen, welche neben den üblichen Bestandteilen als Tenside 0,1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, vor allem 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, mindestens eines blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylates I enthalten. Daneben können diese Formulie-
15 rungen noch weitere nichtionische Tenside, aber auch kationische, anionische und/oder amphotere Tenside enthalten. Die üblichen Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen sind dem Fachmann bekannt und brauchen deshalb hier nicht weiter erörtert werden.

20

Die beschriebenen blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylate I zeigen meist eine ungewöhnlich niedrige Grenzflächenspannung, vor allem gegen unpolare Öle wie Motorenöle (bei Anwendung in technischen
Reinigen von Bedeutung) oder fette Öle wie Olivenöl (bei Anwen-
25 dung in Handgeschirreinigungsmitteln von Bedeutung), was sehr gut mit einem hohen Fettablösevermögen korreliert, eine wirksame Erniedrigung der Oberflächenspannung bewirkt sowie eine sehr niedrige kritische Micellbildungskonzentration zur Folge hat. Sie zeigen in der Regel ein gutes Benetzungsvermögen harter Oberflä-
30 chen und ein sehr gutes Netzvermögen auf textilen Oberflächen. Sie erzeugen beim Waschvorgang meist wenig Schaum, was sie für Textilwaschmittel, insbesondere Pulverwaschmittel, geeignet macht. Sie erzeugen auch in maschinellen und manuellen Reinigungsprozessen in der Regel nur wenig Schaum, wirken meist
35 schaumdämpfend und bewirken meist einen raschen Schaumzerfall.

Die beschriebenen blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylate I sind leicht biologisch abbaubar und toxikologisch weitgehend unbedenklich, insbesondere ist ihre aquatische Toxizität wesentlich ge-
40 ringer als bei vergleichbaren marktüblichen Produkten.

Beispiele

Folgende blockförmige iso-Tridecanolalkoxylate wurden hergestellt
45 und auf ihre anwendungstechnischen Eigenschaften untersucht:

iso-Tridecyl-O-(C₂H₄O)_x-(C₃H₆O)_y-H (Beispiele Nr. 1 - 12)

Beispiel Nr.	x	y	Trübungs- punkt (Tp) [°C]	Oberflächen- spannung [mN/m]	Schaum- dämpfungs- verhalten [U/min]
1	6,0	3,0	46,5	28,3	79
2	6,3	3,1	47,0	29,1	71
3	6,0	4,0	42,0	29,3	72
4	4,0	3,0	38,5	28,9	73
5	4,0	4,0	35,0	29,4	74
6	5,0	4,0	38,5	29,3	72
7	5,0	3,0	42,0	29,0	68
8	9,0	3,0	54,0	28,5	64
9	12,0	3,0	60,5	30,7	33
10	6,0	4,5	40,0	28,9	75
11	9,0	4,5	48,0	28,9	80
12	12,0	4,5	54,0	30,3	65

iso-Tridecyl-O-(C₃H₆O)_x-(C₂H₄O)_y-H (Beispiele Nr. 13-19)

Beispiel Nr.	x	y	Trübungs- punkt (Tp) [°C]	Oberflächen- spannung [mN/m]	Schaum- dämpfungs- verhalten [U/min]
13	4,0	1,7	35,0	28,7	108
14	4,5	1,5	30,5	28,6	107
15	4,5	3,0	45,5	28,5	92
16	4,5	4,5	54,5	28,7	63
17	3,0	1,5	29,0	27,3	106
18	3,0	3,0	45,5	27,8	93
19	3,0	4,5	56,5	27,9	59

Der Trübungspunkt wurde nach DIN 53 917 in Butyldiglykol bestimmt. Dabei wurde die Temperatur ermittelt, oberhalb derer sich die Lösung trübt und somit als Mischung zweier flüssiger Phasen vorliegt. Je niedriger die Trübungstemperatur, desto geringer ist das Schaumvermögen.

Die Oberflächenspannung wurde nach DIN 53 924 bestimmt, indem die Kraft in mN/m gemessen wurde, welche notwendig ist, um eine Platte oder einen horizontal aufgehängten Ring aus der Flüssigkeitsoberfläche herauszuziehen.

5

Das Schaumdämpfungsverhalten in der Geschirrspülmaschine wurde durch den sogenannten "Ei-Test" geprüft. Hierbei wird durch magnetische Induktionsmessung in einem handelsüblichen Haushalts-Geschirrspülautomaten mit Hilfe eines Zählwerks die Zahl der Umdrehungen eines Sprüharms bestimmt. Durch Schaumbildung, die besonders bei Anwesenheit von Proteinen (Eiweiß) auftritt, wird die Umdrehungszahl des Sprüharms vermindert. Die Umdrehungszahl stellt somit wegen der verringerten Rückstoßkraft ein Maß für die Tauglichkeit von Tensiden in Reinigungsgeräten mit hoher Mechanik dar. Zur Durchführung der Prüfung des Schaumdämpfungsverhaltens wird der Spülflotte ein Ei zugesetzt. Die Testzeit beträgt 12 min, wobei die durchschnittliche Umdrehungszahl pro Minute aus der Gesamtumdrehungszahl berechnet wird. Der Waschvorgang wird bei Raumtemperatur begonnen, nach etwa 10 min beträgt die Temperatur des Spülwassers 60°C.

Der in den Beispielen 1 bis 19 verwendete iso-Tridecyl-Rest steht für das Isomerengemisch verzweigter C₁₃-Alkanole, welches bei der Trimerisierung eines Gemisches von 1-Butylen und 2-Butylen und nachfolgender Hydroformylierung entsteht.

Die Substanzen der Beispiele 1 bis 19 wurden nach folgenden Vorschriften hergestellt:

30 Beispiel 1

In einem Autoklaven wurden 200 g iso-Tridecanol (entsprechend 1,0 mol) zusammen mit 0,2 g Kaliumhydroxid als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Bei 110 bis 120°C wurden kontinuierlich 264 g Ethylenoxid (entsprechend 6,0 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 h bei derselben Temperatur nachgerührt. Dann wurden bei 130 bis 140°C kontinuierlich 174 g Propylenoxid (entsprechend 3,0 mol) zugegeben. Anschließend ließ man 2 h bei dieser Temperatur nachreagieren. Man erhielt 638 g der Substanz des Beispiels 1. - Die Substanzen der Beispiele 2 bis 12 wurden analog hierzu hergestellt.

10

Beispiel 13

In einem Autoklaven wurden 200 g iso-Tridecanol (entsprechend 1,0 mol) zusammen mit 0,2 g Kaliumhydroxid als Alkoxylierungs-
5 katalysator vorgelegt. Bei 130 bis 140°C wurden kontinuierlich 232 g Propylenoxid (entsprechend 4,0 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 h bei derselben Temperatur nachgerührt. Dann wurden bei 110 bis 120°C kontinuierlich 75 g Ethylenoxid (entsprechend 1,7 mol) zugegeben. Anschließend ließ
10 man 2 h bei dieser Temperatur nachreagieren. Man erhielt 507 g der Substanz des Beispiels 13. - Die Substanzen der Beispiele 14 bis 19 wurden analog hierzu hergestellt.

15

20

25

30

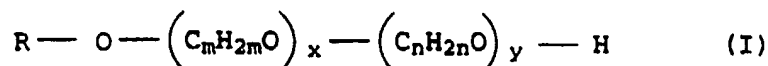
35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylaten der
5 allgemeinen Formel I



10

in der

R einen iso-Tridecylrest bezeichnet,

- 15 m für die Zahl 2 und gleichzeitig n für die Zahl 3 oder 4
steht oder

m für die Zahl 3 oder 4 und gleichzeitig n für die Zahl 2
steht und

20

x und y unabhängig voneinander Zahlen von 1 bis 20 bedeuten,

wobei im Fall $m = 2/n = 3$ oder 4 die Variable x größer oder
gleich y ist,

25

als schaumarme oder schaumdämpfende Tenside.

2. Verwendung von blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylaten I nach
Anspruch 1 als Tenside in Wasch- und Reinigungsmittel-Formu-
30 lierungen.

3. Verwendung von blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylaten I nach
Anspruch 1 als Tenside in der metallverarbeitenden Industrie.

- 35 4. Verwendung von blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylaten I nach
Anspruch 1 als Tenside bei der Herstellung und Verarbeitung
von Textilien.

5. Verwendung von blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylaten I nach
Anspruch 1 als Tenside in der Leder-, Papier-, Druck-, Gal-
40 vano- und Photoindustrie.

6. Verwendung von blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylaten I nach
Anspruch 1 als Tenside bei der Wasserbehandlung.

45

12

7. Verwendung von blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylaten I nach Anspruch 1 als Tenside in Pflanzenschutz-Formulierungen.
8. Verwendung von blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylaten I nach Anspruch 1 als Tenside oder Emulgatoren in der kunststoffherstellenden und kunststoffverarbeitenden Industrie.
9. Verwendung von blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylaten I nach den Ansprüchen 1 bis 8, bei denen x und y unabhängig voneinander Zahlen von 1,5 bis 12 bedeuten.
10. Verwendung von blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylaten I nach den Ansprüchen 1 bis 9, bei denen im Fall $m = 2/n = 3$ oder 4 die Variablen x und y im Verhältnis von 1:1 bis 4:1 stehen.
11. Verwendung von blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylaten I nach den Ansprüchen 1 bis 9, bei denen im Fall $m = 3$ oder $4/n = 2$ die Variablen x und y im Verhältnis von 1:3 bis 3:1 stehen.
12. Verfahren zur Herstellung von schaumarmen oder schaumdämpfenden tensidhaltigen Formulierungen, insbesondere von tensidhaltigen Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen und tensidhaltigen Formulierungen für chemisch-technische Anwendungen, dadurch gekennzeichnet, daß man diesen Formulierungen als Tenside mindestens ein blockförmiges iso-Tridecanolalkoxylat I gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 zugibt.
13. Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen, enthaltend neben den üblichen Bestandteilen als Tenside 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, mindestens eines blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylates I gemäß den Ansprüchen 1, 2, 9, 10 oder 11.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01F17/00 C11D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01F C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 641 476 A (SANDOZ) 13 July 1990 see claims 1-15	1,2,4
X	EP 0 019 173 A (BASF) 26 November 1980 see page 5, paragraph 1; claims 1-3	1,2



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 1997

Date of mailing of the international search report

15.09.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2641476 A	13-07-90	CH 679155 A	31-12-91
		DE 4000061 A	19-07-90
		GB 2228274 A,B	22-08-90
		IT 1241396 B	10-01-94
		JP 2229537 A	12-09-90
		US 5259963 A	09-11-93

EP 19173 A	26-11-80	DE 2918826 A	27-11-80
		CA 1141251 A	15-02-83
		JP 1712205 C	11-11-92
		JP 2033760 B	30-07-90
		JP 55152798 A	28-11-80
		US 4280919 A	28-07-81

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B01F17/00 C11D3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikations symbole)

IPK 6 B01F C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 641 476 A (SANDOZ) 13. Juli 1990 siehe Ansprüche 1-15	1,2,4
X	EP 0 019 173 A (BASF) 26. November 1980 siehe Seite 5, Absatz 1; Ansprüche 1-3	1,2

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

a Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. September 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15. 09. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fouquier, J-P

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02741

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2641476 A	13-07-90	CH 679155 A	31-12-91
		DE 4000061 A	19-07-90
		GB 2228274 A,B	22-08-90
		IT 1241396 B	10-01-94
		JP 2229537 A	12-09-90
		US 5259963 A	09-11-93

EP 19173 A	26-11-80	DE 2918826 A	27-11-80
		CA 1141251 A	15-02-83
		JP 1712205 C	11-11-92
		JP 2033760 B	30-07-90
		JP 55152798 A	28-11-80
		US 4280919 A	28-07-81
